

523, 728

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/015046 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11C 3/14,
C07C 67/333

41468 Neuss (DE). **BUSCH, Stefan** [DE/DE]; Lohstr. 42,
46047 Oberhausen (DE). **ZANDER, Lars** [DE/DE]; Cä-
cilienstrasse 12, 40597 Düsseldorf (DE). **HORLACHER,**
Peter [DE/DE]; Altes Wasserwerk 28, 89287 Bellenberg
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008339

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. Juli 2003 (29.07.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, NO, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 36 086.3 7. August 2002 (07.08.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WESTFECHTEL,**
Alfred [DE/DE]; Menzelweg 74, 40724 Hilden (DE). **AL-**
BIEZ, Wolfgang [DE/DE]; Volmerswerther Strasse 37,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF CONJUGATED LINOLEIC ACIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KONJUGIERTER LINOLSÄURE

(57) Abstract: A method for the production of conjugated linoleic acids is disclosed, whereby (a) low-weight alkyl esters of linoleic acid are isomerised in the presence of alkali alcoholates (b) the thus conjugated low weight alkyl esters of linoleic acid are saponified with water in the presence of alkaline liquor and (c) the saponified product is neutralised with phosphoric acid. Said method provides a higher reactor loading and permits the production of conjugate linoleic acids with high yields, in high purity and without undesired by-products.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure, bei dem man (a) Linol-säureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalialkoholaten isomerisiert (b) die dann konjugierten Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalilauge mit Wasser verseift und (c) das Verseifungsprodukt mit Phosphorsäure neutralisiert. Dieses Verfahren führt zu einer hohen Kesselauslastung und ermöglicht die Herstellung konjugierter Linolsäure mit hohen Ausbeuten und in hoher Reinheit ohne unerwünschte Nebenprodukte.

WO 2004/015046 A1

Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Fettsäuren und betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure durch Verseifung ihrer Ester und Neutralisation mit Phosphorsäure.

Stand der Technik

Mehrfach ungesättigte Linolsäuren mit konjugierten Doppelbindungen, die unter der Bezeichnung "CLA" (conjugated linoleic acid) im Handel sind, gehören zu den essentiellen Fettsäuren für Mensch und Tier und werden daher als Lebensmittelzusatzstoffe eingesetzt. Üblicherweise geht man zur Herstellung von konjugierter Linolsäure von Triglyceriden aus, die über einen hohen Anteil an - üblicherweise nicht-konjugierter - Linolsäure verfügen, wie beispielsweise Distel- oder Sonnenblumenöl. Die Triglyceride werden in Gegenwart von basischen Katalysatoren isomerisiert und gleichzeitig verseift. Von Nachteil dabei ist, dass die Verseifung zum einen eine Menge unerwünschter Abfallstoffe liefert und zudem hohe Mengen an Alkalien erforderlich sind, was rasch zu Korrosion in den Reaktoren führen kann. Um dies zu vermeiden, geht man in neuerer Zeit vorzugsweise von den Linolsäurealkylestern aus, die zunächst zu den CLA-Estern isomerisiert und dann verseift werden. Bei diesem Verfahren muß man jedoch häufig in Kauf nehmen, dass die Kesselauslastung sehr gering ist. Durch hohe Wassermengen, geringe Ausbeuten, sowie unerwünschte Nebenprodukte wird die Rentabilität dieses Verfahrens erheblich eingeschränkt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure zur Verfügung zu stellen, das sich durch eine hohe Rentabilität auszeichnet und zu einem Endprodukt in hoher Ausbeute und guter Reinheit führt.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure, bei dem man

- (a) Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalialkoholaten isomerisiert
- (b) die dann konjugierten Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalilauge mit Wasser verseift und
- (c) das Verseifungsprodukt mit Phosphorsäure neutralisiert

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Neutralisation eines Verseifungsproduktes konjugierter Linolsäureniedrigalkylester mit Phosphorsäure zu einer sehr guten Kesselauslastung bei der Herstellung konjugierter Fettsäuren führt. Eine Rückveresterung nach der Verseifung wird minimiert, so dass während der Herstellung wenig unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Man erhält nach der Neutralisation mit Phosphorsäure und anschließender Phasentrennung ein Endprodukt in hoher Ausbeute und hoher Reinheit auf Grund des geringen Ester-gehaltes.

Linolsäureniedrigalkylester

Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren dienen Linolsäureniedrigalkylester, die vorzugsweise der Formel (I) folgen,



(I)

in der R^1CO für den Acylrest einer Linolsäure und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht. Insbesondere werden konjugierte Linolsäuremethyl- und/oder -ethylester eingesetzt.

Isomerisierung

Die Isomerisierung der Linolsäureniedrigalkylester wird mit Alkalialkoholaten unter Begasung mit Inertgas bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 150°C, vorzugsweise 100 bis 130 °C und besonders bevorzugt 105 bis 125 °C durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Alkalialkoholate mit 1 bis 10 C-Atomen als Basen während der Isomerisierung verwendet, besonders bevorzugt werden Kalium-methanolat, Kaliummethanolat oder Kalium-t-butylat eingesetzt.

Verseifung

Die Verseifung der isomerisierten Linolsäureniedrigalkylester mit wässrigen Alkalilaugen erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 80 °C und besonders bevorzugt 65 bis 75 °C. Sie wird bis zu einem Spaltgrad von 80 bis 100 Gew. %, vorzugsweise größer 98% durchgeführt.

Neutralisation

Der für die ökonomische Durchführung (hohe Kesselauslastung) wesentlichste Schritt im Verfahren ist die Neutralisation mit Phosphorsäure und die Aufarbeitung durch Phasentrennung, wobei die entstandenen Salze in der wässrigen Phase gelöst bleiben. Die Neutralisation mit Phosphorsäure wird vorzugsweise in einer Konzentration von 75- 85 Gew.% eingesetzt. Dabei wird auch hier bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 90 °C, vorzugsweise 60 bis 80 °C und besonders bevorzugt 65 bis 75 °C gearbeitet. Vor der Neutralisation kann der Ansatz durch Zufügen von Wasser auf die gewünschte Viskosität eingestellt werden.

Aufarbeitung

Im Anschluss an die Neutralisation wird bei 50 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90 °C eine Phasentrennung durchgeführt. Die Phasentrennung wird optimiert durch erhöhte Temperaturen. Danach wird eine Trocknung im Vakuum bei über 100°C, vorzugsweise über 110 °C angeschlossen.

Beispiel

Herstellung von konjugierter Linolsäure aus Linolsäureethylester

In einen beheizbaren Kolben wurden 1190 g Linolsäureethylester vorgelegt und unter Rühren, Stickstoffbegasung und kontinuierlichem Abdestillieren von Ethanol, wurden bei einer Temperatur von 110°C 60 g Kaliummethanolat (32 Gew.%) zugefügt. Nach Zugabe von 190 g Wasser wurden bei einer Temperatur von 70°C 1070 g einer 25 Gew.%ige Kaliumhydroxid-Lösung zur Verseifung in den Kolben gepumpt. Unter Rühren wurden danach wiederum 770 g Wasser zugefügt und bei einer Temperatur von 70 °C 510 g Phosphorsäure (85 Gew.%) zur Neutralisation zugefügt. Danach erfolgte der Austrag von Waschwasser und die nachfolgende Phasentrennung bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C.

Die auf diese Weise gewonnene konjugierte Linolsäure wies die folgenden Kenndaten auf:

Säurezahl:	199
Verseifungszahl:	200
OH-Zahl:	4,9
Jodzahl:	162
Unverseifbare Anteile:	0,1 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von konjugierter Linolsäure, bei dem man
 - (a) Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalialkoholaten isomerisiert
 - (b) die dann konjugierten Linolsäureniedrigalkylester in Gegenwart von Alkalilauge mit Wasser verseift und
 - (c) das Verseifungsprodukt mit Phosphorsäure neutralisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Linolsäureniedrigalkylester der Formel (I) einsetzt,



(I)

in der R^1CO für den Acylrest einer Linolsäure und R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Isomerisierung bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 150 °C durchführt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Verseifung bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 90 °C durchführt....
- ~~5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Verseifung bis zu einem Spaltgrad von 80 bis 100 Gew.-% durchführt.~~
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Neutralisation mit Phosphorsäure bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 90°C durchführt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die der Neutralisation folgende Phasentrennung bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100°C durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

P/EP 03/08339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11C3/14 C07C67/333

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11C C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA, BIOSIS, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/025113 A1 (SAEBO ASGEIR ET AL) 27 September 2001 (2001-09-27) example 4	1-7
A	WO 00 09163 A (SAEBO ASGEIR ;SKARIE CARL (US); CONLINCO INC (US)) 24 February 2000 (2000-02-24) page 7, line 25-32; figure 1	1-7
A	US 6 410 761 B1 (HAROLDSSON GUDMUNDER ET AL) 25 June 2002 (2002-06-25) claim 5	1-7
A	US 6 414 171 B1 (REANEY MARTIN J T) 2 July 2002 (2002-07-02) column 2, line 66 -column 3, line 50; example 7	1-7
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2003

Date of mailing of the international search report

02/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koch, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 03/08339

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	DE 101 43 534 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO K) 27 March 2003 (2003-03-27) the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08339

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001025113	A1	27-09-2001	US 6225486 B1	01-05-2001
			US 6060514 A	09-05-2000
			US 6214372 B1	10-04-2001
			AU 747057 B2	09-05-2002
			AU 3008399 A	23-11-1999
			AU 747058 B2	09-05-2002
			AU 3095399 A	23-11-1999
			EP 0954983 A2	10-11-1999
			EP 0954975 A2	10-11-1999
			JP 2001508812 T	03-07-2001
			JP 2001508085 T	19-06-2001
			JP 2002223722 A	13-08-2002
			JP 2003047439 A	18-02-2003
			JP 2003113080 A	18-04-2003
			NO 20005565 A	03-01-2001
			NO 20005566 A	03-01-2001
			US 2002082436 A1	27-06-2002
			WO 9956780 A1	11-11-1999
			WO 9956781 A1	11-11-1999
			US 6242621 B1	05-06-2001
			US 2001031308 A1	18-10-2001
			US 2002032233 A1	14-03-2002
			ZA 200006266 A	31-08-2001
			ZA 200006568 A	08-08-2001
WO 0009163	A	24-02-2000	AU 764699 B2	28-08-2003
			AU 3188699 A	11-10-1999
			AU 5474599 A	06-03-2000
			EP 0950410 A1	20-10-1999
			JP 2000516480 T	12-12-2000
			NO 20004615 A	07-11-2000
			WO 9947135 A1	23-09-1999
			WO 0009163 A1	24-02-2000
			US 2002169332 A1	14-11-2002
			US 6410761 B1	25-06-2002
			US 2002098274 A1	25-07-2002
US 6410761	B1	25-06-2002	US 6015833 A	18-01-2000
			US 2002169332 A1	14-11-2002
			US 2002098274 A1	25-07-2002
			AU 764699 B2	28-08-2003
			AU 3188699 A	11-10-1999
			AU 5474599 A	06-03-2000
			EP 0950410 A1	20-10-1999
			JP 2000516480 T	12-12-2000
			NO 20004615 A	07-11-2000
			WO 9947135 A1	23-09-1999
			WO 0009163 A1	24-02-2000
			AU 6399699 A	17-04-2000
			WO 0018944 A1	06-04-2000
			JP 2003073269 A	12-03-2003
			ZA 200004855 A	15-06-2001
US 6414171	B1	02-07-2002	WO 03046115 A1	05-06-2003
DE 10143534	A	27-03-2003	DE 10143534 A1	27-03-2003
			WO 03022964 A1	20-03-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/08339

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11C3/14 C07C67/333

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11C C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA, BIOSIS, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2001/025113 A1 (SAEBO ASGEIR ET AL) 27. September 2001 (2001-09-27) Beispiel 4	1-7
A	WO 00 09163 A (SAEBO ASGEIR ;SKARIE CARL (US); CONLINCO INC (US)) 24. Februar 2000 (2000-02-24) Seite 7, Zeile 25-32; Abbildung 1	1-7
A	US 6 410 761 B1 (HAROLDSSON GUDMUNDER ET AL) 25. Juni 2002 (2002-06-25) Anspruch 5	1-7
A	US 6 414 171 B1 (REANEY MARTIN J T) 2. Juli 2002 (2002-07-02) Spalte 2, Zeile 66 -Spalte 3, Zeile 50; Beispiel 7	1-7
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koch, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	DE 101 43 534 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO K) 27. März 2003 (2003-03-27) das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Kennzeichen

EP 03/08339

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001025113 A1	27-09-2001	US 6225486 B1	01-05-2001
		US 6060514 A	09-05-2000
		US 6214372 B1	10-04-2001
		AU 747057 B2	09-05-2002
		AU 3008399 A	23-11-1999
		AU 747058 B2	09-05-2002
		AU 3095399 A	23-11-1999
		EP 0954983 A2	10-11-1999
		EP 0954975 A2	10-11-1999
		JP 2001508812 T	03-07-2001
		JP 2001508085 T	19-06-2001
		JP 2002223722 A	13-08-2002
		JP 2003047439 A	18-02-2003
		JP 2003113080 A	18-04-2003
		NO 20005565 A	03-01-2001
		NO 20005566 A	03-01-2001
		US 2002082436 A1	27-06-2002
		WO 9956780 A1	11-11-1999
		WO 9956781 A1	11-11-1999
		US 6242621 B1	05-06-2001
		US 2001031308 A1	18-10-2001
		US 2002032233 A1	14-03-2002
		ZA 200006266 A	31-08-2001
		ZA 200006568 A	08-08-2001
WO 0009163 A	24-02-2000	AU 764699 B2	28-08-2003
		AU 3188699 A	11-10-1999
		AU 5474599 A	06-03-2000
		EP 0950410 A1	20-10-1999
		JP 2000516480 T	12-12-2000
		NO 20004615 A	07-11-2000
		WO 9947135 A1	23-09-1999
		WO 0009163 A1	24-02-2000
		US 2002169332 A1	14-11-2002
		US 6410761 B1	25-06-2002
		US 2002098274 A1	25-07-2002
US 6410761 B1	25-06-2002	US 6015833 A	18-01-2000
		US 2002169332 A1	14-11-2002
		US 2002098274 A1	25-07-2002
		AU 764699 B2	28-08-2003
		AU 3188699 A	11-10-1999
		AU 5474599 A	06-03-2000
		EP 0950410 A1	20-10-1999
		JP 2000516480 T	12-12-2000
		NO 20004615 A	07-11-2000
		WO 9947135 A1	23-09-1999
		WO 0009163 A1	24-02-2000
		AU 6399699 A	17-04-2000
		WO 0018944 A1	06-04-2000
		JP 2003073269 A	12-03-2003
		ZA 200004855 A	15-06-2001
US 6414171 B1	02-07-2002	WO 03046115 A1	05-06-2003
DE 10143534 A	27-03-2003	DE 10143534 A1	27-03-2003
		WO 03022964 A1	20-03-2003